



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: P 41 04 596.3
㉑ Anmeldetag: 14. 2. 91
㉒ Offenlegungstag: 20. 8. 92

C 04 B 28/06
C 04 B 22/06
C 04 B 22/08
C 04 B 18/08
C 04 B 16/06
C 04 B 18/26
E 04 B 1/62
// (C04B 28/24,28:06,
22:06,22:08,16:06,
18:26) (C04B 28/06,
28:24,22:06,22:08,
16:06,18:26)

DE 41 04 596 A 1

㉗ Anmelder:

Woellner-Werke GmbH & Co, 6700 Ludwigshafen,
DE

㉘ Vertreter:

Deufel, P., Dipl.-Wirtsch.-Ing.Dr.rer.nat.; Hertel, W.,
Dipl.-Phys.; Lewald, D., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000
München

㉚ Erfinder:

Erfinder wird später genannt werden

㉜ Selbsthärtende wasserhaltige Mischung zur Erzielung chemisch resistenter Materialien, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Verwendung der Mischung

㉝ Die Erfindung betrifft eine selbsthärtende wasserhaltige Mischung, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung, wobei diese Mischung aus 2 oder mehreren Komponenten besteht, von denen mindestens eine Komponente ein anorganisches Bindersystem auf Basis wasserlöslicher Silikate und/oder reaktiver Kieselsäure (Komponente 1) und mindestens eine weitere Komponente ein hydraulisch abbindendes Bindersystem auf Basis von Aluminatzementen (Komponente 2) mit und ohne Zuschlagstoffen darstellt, wobei die Gesamtmischung eine Kombination aus: (a) vollständig oder teilweise wasserlöslichen Salzen, Oxiden oder Hydroxiden mehrwertiger Metalle, welche in alkalischer wäßriger Lösung mehrwertige Kationen bilden und (b) anorganischen oder organischen Komplexbildnern, welche zur Komplexbildung dieser mehrwertigen Metallkationen in alkalischem Milieu geeignet sind, enthält.

DE 41 04 596 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine selbsthärtende wasserhaltige Mischung auf Basis einer Kombination von wasserlöslichen Silikaten und/oder reaktiver Kieselsäure (Komponente 1) und hydraulisch abbindenden Aluminatzementen (Komponente 2), ohne oder mit weiteren Hilfsmitteln, wobei die erhärtete Mischung eine hohe Beständigkeit gegenüber chemischen, mechanischen und biologischen Angriffen aufweist und eine hohe Früh- und Endfestigkeit hat. Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung dieser selbsthärtenden wasserhaltigen Mischung, sowie die Verwendung dieser Mischung zur Herstellung von gegen chemischen und mikrobiellen Angriff beständigen Formkörpern, Beschichtungen und Injektionskörpern nach Verpressungen.

Betone sind im allgemeinen in keinsten Weise als säurebeständig anzusehen. Zementstein zersetzt sich z. B. in Salzsäure unter Bildung von Calciumchlorid, Aluminium- und Eisenchlorid sowie Kieselsäure vollständig. Ähnliches gilt auch für die meisten anderen Säuren; die wenigen Ausnahmen sind Oxalsäure, Weinsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure. Letzte dient zur Betonbehandlung, dem sogenannten Fluatieren.

Materialien für Leitungssysteme von Flüssigkeiten, insbesondere für die Ableitung von Abwässern aus Haushalt, Gewerbe und Industrie unterliegen in ihrem Einsatz unterschiedlichen mechanischen, chemischen und gegebenenfalls biologischen Belastungen, die zu Oberflächenschädigungen und Zerstörungen des Materials der Werkstoffe führen können. Insbesondere bei aus Betonen gefertigten Formteilen, z. B. Kanalrohren, Pump- und Revisionsschächten ist die Problematik des Angriffs durch aggressive Abwässer aus industriellen Prozessen bekannt. Weiterhin ist durch eine Vielzahl wissenschaftlicher Untersuchungen belegt, daß auch durch sogenannte biogene Schwefelsäure insbesondere im Gasraum und in der Niveauechselzone von Kanalisationssystemen das Milieu an den Wandungen ins stark saure, d. h. bis teilweise unter pH-Werten von 1,0 absinken kann, wodurch es zu Oberflächenschädigungen und Zerstörung dieser mineralische Materialien kommen kann. Diese sogenannte biogene Schwefelsäure kann selbst in ausschließlich mit Haushaltsabwässern beaufschlagten Kanalisationssystemen durch eine Folge anaerober und aerober mikrobieller Prozesse entstehen.

Neben der Entwicklung geeigneter Verfahren zur Wiederherstellung und vorbeugenden Beschichtung geschädigter Oberflächen in sich, d. h. den bestehenden Kanalisationsanlagen, hat auch die Bereitstellung von chemikalienresistenten, insbesondere Säure- und Alkali resistenten Materialien sowie von Formteilen wie Rohren, Schachtkästen etc. für die Verlegung neuer Kanalisationssystem bzw. die Auswechslung irreparabel geschädigter Kanalisationseinrichtungen eine hohe Bedeutung erlangt.

Die an sich gut chemikalienbeständigen Materialien und Formteile aus diversen Kunststoffen, Glas, Steingut etc. sind aus Gründen der Statik oder der mechanischen Oberflächenbelastung sowie auch aus Kostengründen nur in begrenztem Umfang einsetzbar.

Daher sind überall dort, wo Materialien und Bauteile einer chemischen Belastung ausgesetzt werden, chemisch beständige, insbesondere säurefeste Beschichtungen etc. erforderlich. Hierzu wurden säurefeste Kitten als Mörtel für Vermauern, Verlegen und Ansetzen von säurefesten, hauptsächlich keramischen Steinen und Platten, ferner zum Verfügen derartiger Plattenbeläge und in Einzelfällen auch für die Verputze und Überzüge bekannt. Selbsthärtende Säurekitten, wie z. B. Wasserglasskitten, besitzen wie andere moderne Baumörtel die Eigenschaft des in sich selbst Erhärtens. Die Verwendung von silikatgebundenen Materialien für solche Zwecke ist schon lange bekannt. Die genannten Materialien besitzen jedoch den Nachteil, daß sie geringe chemische Stabilität im neutralen und alkalischen Bereich aufweisen, sowie daß sie für zahlreiche Einsatzzwecke nur eine unbefriedigende mechanische Festigkeit erreichen.

Bei Zusatz von wasserlöslichen Silikaten zu Portland-Zementen werden zwar hohe Frühfestigkeiten erreicht, aber aus verarbeitungstechnischen Gründen, beispielsweise wegen der sofortigen Erhärtung, ist die Menge der einzubringenden wasserlöslichen Silikate derart begrenzt, daß sich keine befriedigende Säurebeständigkeit erzielen läßt. Bei Einsatz von Aluminatzementen gestattet zwar die längere Aushärtezeit solcher Mischungen die Verwendung wasserlöslicher Silikate in einer ausreichend hohen Menge, um chemisch beständige Materialien zu erhalten, aber sowohl die Früh- als auch die Endfestigkeit solcher Materialien ist für viele Einsatzzwecke unbefriedigend.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Materialien und Formteile mit hoher Beständigkeit gegen chemischen, mechanischen und biologischen Angriff und Verfahren zu ihrer Herstellung zu entwickeln, wobei die Mischung eine hohe Früh- und Endfestigkeit hat. Weiterhin soll ein Verfahren zur Herstellung einer selbsthärtenden wasserhaltigen Mischung angegeben werden. Die bereitzustellende selbsthärtende wasserhaltige Mischung soll schließlich zur Herstellung von Formkörpern, Beschichtungen und Injektionskörpern nach Verpressungen verwendet werden, wobei die Formteile mit gleicher oder ähnlicher Technologie wie die herkömmlichen Betonfertigteile (Rohre, Ringe, Schachtkästen) gefertigt werden sollen.

Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale der Ansprüche 1, 8 bzw. 10 gelöst.

Die Unteransprüche bilden die Erfindung weiter.

Völlig überraschend und geradezu unerwartet ist die erfindungsgemäße Tatsache, daß sich durch die zunächst widersinnig erscheinende Kombination von einerseits beschleunigend und andererseits verzögernd wirkender Zusätze zu einer Mischung aus Aluminatzementen und Bindemitteln auf Basis wasserlöslicher Silikatverbindungen oder reaktiver Kieselsäure in alkalischem Milieu Mischungen erhalten lassen, die nicht nur den technologischen Anforderungen entsprechende Verarbeitungszeiten zwischen ca. 5 Minuten und ca. 2 Stunden ermöglichen, sondern auch hohe mechanische Früh- und Endfestigkeiten und im ausgehärteten Zustand eine hohe Beständigkeit gegenüber sauren und alkalischen, wäßrigen Lösungen, Lösungsmitteln, Ölen und sonstigen organischen Agentien, Oxidationsmitteln, energiereiche Lichtstrahlung, wie z. B. UV-Strahlung, biologische Zersetzung durch Mikroorganismen und ähnliche Zerstörungsangriffe aufweisen. In diesem Zusammenhang

wurde auch festgestellt, daß die aus der erfindungsgemäßen Mischung hergestellten Formteile mecrwasserfest sind.

Anstelle der üblicherweise zur Herstellung von Betonformteilen verwendeten einkomponentigen Mischung aus hydraulischem Bindemittel (z. B. Portland- oder Tonerdezement), gegebenenfalls anorganischen oder organischen Hilfsmitteln wie Plastifizierungsmitteln, Erstarrungsbeschleunigern oder -verzögerern, inerten Zuschlagsstoffen wie Kies, Sand, Splitt, wird erfindungsgemäß eine Mischung aus zwei oder mehreren Komponenten eingesetzt, von denen mindestens eine Komponente ein anorganisches Bindersystem auf der Basis wasserlöslicher Silikate oder reaktionsfähiger Kieselsäure enthält und mindestens eine weitere Komponente ein hydraulisch abbindendes Bindersystem auf Basis von Aluminatzementen enthält und die Gesamtmischung eine Kombination von vollständig oder teilweise wasserlöslichen Salzen, Oxiden oder Hydroxiden mehrwertiger Metalle, welche in alkalischen, wäßrigen Lösungen mehrfach positiv geladene Kationen freisetzen sowie solche anorganischen oder organischen Komplexbildner enthält, die zur Komplexbildung der genannten, in alkalischer, wäßriger Lösung mehrfach positiv geladenen Metallkationen befähigt sind.

Neben den oben genannten Bestandteilen kann die zur Herstellung der Formteile verwendete Fertigmischung auch weitere, in der Mörtel- und Betontechnologie üblichen Zusätze wie inerte Zuschlagstoffe wie mineralische Betonzusatzstoffe, organische Betonzusatzstoffe für wasserdichte und besondere elastische Betone sowie Pigmente bzw. Zementfarben, und Betonzusatzmittel, beispielsweise Verflüssiger, Beschleuniger, Verzögerer, Hydrophobierungsmittel, Haftvermittler, Luftporenbildner, Modifizierungsmittel, Plastifizierungsmittel, Kunststoffharze oder — dispersionen und dergleichen enthalten.

Die verwendeten Zuschlagstoffe müssen chemisch inert sein.

Die Verwendung von teilweise oder vollständig wasserlöslichen, mehrwertigen Metallen, wie z. B. Calciumchlorid, zur Beschleunigung des Abbindens von Betonen und Mörteln auf Basis hydraulischer Bindemittel wie Portland- oder Tonerdezement ist dem einschlägigen Fachmann zwar seit langem, jedoch nicht genügend vertraut, ebenso die Tatsache, daß sich durch bestimmte Komplexbildung- und Dispergiermittel das Abbinden von Mischungen mit hydraulischen Bindemitteln, wie z. B. Portland- oder Tonerdezement verzögern läßt.

Als wasserlösliche Silikate werden hauptsächlich Natrium-, Kalium-, Lithium-, Ammoniumsilikate oder Silikate organischer Ammoniumbasen und als reaktive Kieselsäure Kieselgel, Kieselöl, gefällte oder pyrogene Kieselsäure, Silicafume oder Flugasche mit hohem Kieselsäuregehalt verwendet. In einer besonderen Ausführung der erfindungsgemäßen Mischung beträgt das Molverhältnis in den wasserlöslichen-Silikaten $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ zwischen 1,0 und 4,0, wobei M_2O der Anteil des Metalloxids im Silikat bedeutet. Vorteilhafterweise liegt das Massenverhältnis des Silikatanteils zum Zementanteil, jeweils bezogen auf die wasserfreien Anteile der Mischung der beiden Komponenten zwischen 2,0 und 3,5, wobei M_2O entweder ein Mol des Alkalimetalloxids oder 2 Val des anorganischen oder organischen Ammoniums im Silikat bedeutet.

Die erfindungsgemäßen verarbeitungsfertigen Mischungen enthalten zwischen 3 und 30 Gew.-% an wasserlöslichen Silikaten oder reaktionsfähiger Kieselsäure, jeweils gerechnet als Feststoffgehalt des Silikats oder der reaktiven Kieselsäure, bezogen auf die Gesamtmischung einschließlich eventuellem Anmachwasser.

Als Zugabe- oder Anmachwasser ist jedes in der Natur vorkommende Wasser geeignet, soweit es nicht Bestandteile enthält, die das Erhärten oder andere Eigenschaften des Betons ungünstig beeinflussen oder den Korrosionsschutz der Bewehrung beeinträchtigen.

Der Wassergehalt setzt sich aus dem Zugabe- oder Anmachwasser und der Oberflächenfeuchte des Zuschlags zusammen. Der für einen Beton erforderliche Wassergehalt ergibt sich aus der gewünschten oder erforderlichen Konsistenz und Verarbeitbarkeit bzw. Verdichtbarkeit. Das für die Hydratation notwendige Wasser ist dadurch im allgemeinen ausreichend vorhanden.

Bei gegebenem Zementgehalt bestimmt der Wassergehalt den w/z-Wert und damit die Dichtigkeit des Zementsteins. Daher ist für den Korrosionsschutz die Festlegung der w/z-Wertes sinnvoller als die des Mindestzementgehaltes, da mit dem w/z-Wert der unterschiedliche Wasseranspruch der verschiedenen Zuschläge berücksichtigt wird, während bei großem w/z-Wert selbst bei hohem Zementgehalt der Korrosionsschutz der Bewehrung nicht mehr gewährleistet ist.

Nach DIN 1045 darf bei bewehrtem Beton B 11 der w/z-Wert 0,65 bei Zement der Festigkeitsklasse 25 und 0,75 bei Zement höherer Festigkeitsklassen nicht überschreiten.

In einer besonderen Ausführung der erfindungsgemäßen Mischung beträgt der Massenanteil des Silikats oder der reaktiven Kieselsäure, gerechnet als Feststoffgehalt dieser Komponenten und bezogen auf die Gesamtmenge der gebrauchsfertigen Mischung, einschließlich eventuellem Anmachwasser zwischen 3,0 und 20 Gew.-%. Bei den wasserlöslichen Silikaten handelt es sich, wie bereits oben dargelegt, um Alkalisilikate z. B. Natrium-, Kalium- oder Lithiumsilikate oder um Ammoniumsilikate bzw. Silikate von organischen Stickstoffbasen und bei der reaktiven Kieselsäure um Kieselöl, Kieselgel, gefällte Kieselsäure oder pyrogene Kieselsäure und dergleichen. Sofern Alkalisilikate, Ammoniumsilikate oder Silikate von organischen Stickstoffbasen verwendet werden, kann deren Molverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 2,0 und 3,5 liegen, wobei M_2O entweder ein Mol N_2O , K_2O , Li_2O oder 2 Val der verwendeten organischen oder anorganischen Stickstoffbase bedeutet.

Ferner enthalten die verarbeitungsfertigen Mischungen als hydraulisches Bindemittel zwischen 10 und 60 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 40 Gew.-% Aluminatzement, z. B. Tonerdeschmelzzement und obligatorisch eine Kombination von Salzen, Oxiden und Hydroxiden mehrwertiger Metalle in einer solchen Menge, daß rechnerisch bezogen auf die gebrauchsfertige Mischung zwischen 10 und 500 mVal, vorzugsweise zwischen 10 und 300 mVal an mehrwertigen Metallionen aus dieser Quelle resultieren und zwischen 5 und 500 mMol, vorzugsweise zwischen 10 und 200 mMol eines anorganischen oder organischen Komplexbildners, der im

pH-Wert-Bereich zwischen 10,00 und 13,5 zur Komplexierung der jeweils verwendeten mehrwertigen Metallkationen geeignet ist, in 1 kg der gebrauchsfertigen Mischung enthalten sind.

Als Salze, Oxide oder Hydroxide mehrwertiger Metalle, die im wäßrigen alkalischen Milieu leicht Kationen bilden, eignen sich z. B. die Chloride, Sulfate, Nitrite, Nitrate, Sulfite, Bromide, Fluoride, Formiate, Acetate, Propionate, Oxalate, Oxide, Hydroxide des Magnesiums, Calciums, Strontiums, Bariums, von: Blei(II), Zink, Cadmium, Quecksilber(II), Mangan(II), Eisen(II), Eisen(III), Kobalt, Nickel, Chrom(III); wobei Chloride weniger bevorzugt werden, da diese ab einem Gesamtchloridgehalt von 0,1% bei Spannbeton und von über 0,35% der Zementmasse, ausgedrückt als Chlorid, bei Stahlbeton, zu Korrosion führen kann.

Als Komplexbildner eignen sich wasserlösliche Thiocyanate, Polyphosphate, Gluconate, Citrate, Polyhydroxypolycarboxylate, Aminopolycarboxylate, wie z. B. NTA, EDTA, DTPA, HEDTA etc., Phosphonate, Hydroxyaminoverbindungen, wie z. B. Triethanolamin, Hydroxylamin, jeweils in Form als freie Säure oder in Form wasserlöslicher Salze.

Die erfindungsgemäßen Mischungen finden Verwendung zur Herstellung von gegen chemischen und mikrobiellen Angriff beständigen Formkörpern, Beschichtungen oder Verklebungen und Injektionskörpern nach Verpressungen. Die erfindungsgemäße hergestellten Formteile weisen eine hohe Frühfestigkeit (24 Stunden) und eine hohe Endfestigkeit ohne thermische oder chemische Nachbehandlung nach dem Erhärten der Mischung auf. Die erfindungsgemäße Mischung läßt sich mit den herkömmlichen bautechnischen Verfahren verarbeiten. Die mit der erfindungsgemäßen Mischung hergestellten Formteile können zusätzliche an sich bekannte Verstärkungselemente aus Metall, Kunststoff, Glas- oder Mineralfasern, Naturfasern und dergleichen in Form einzelner Faserelemente oder geflochtener, geklebter, gewebter, verschweißter oder verklebter Flächenelemente enthalten. Die das Bindersystem bildenden Substanzen können in den mit der erfindungsgemäßen Mischung hergestellten Formteilen in einem Massenanteil von 5 bis 80%, vorzugsweise von 15 bis 60%, jeweils gerechnet als Feststoffgehalt des Bindersystems, bezogen auf die Gesamtmenge des zur Herstellung des Formkörpers verwendeten Gemenges, enthalten sein.

Die Formteile können durch Gießen, Stampfen oder Pressen in Formen, Extrudieren, Anschleudern oder Anspritzen gegen eine Außenschalung sowie gegebenenfalls nach Behandlung der Oberflächen mit an sich bekannten Glättungsverfahren hergestellt werden.

Mittels der Erfindungsgemäßen Mischung ist es auch möglich, schwach radioaktive Stoffe einzuschließen und für die Endlagerung vorzubereiten.

Mit Hilfe des Erfindungsgemäßen Verfahrens kann eine selbsthärtende wasserhaltige Mischung hergestellt werden. Dabei muß beachtet werden, daß die Komponenten 1 und 2 bis zu ihrer endgültigen Verwendung getrennt gehalten werden müssen. Erst am Einsatzort werden diese dann gemischt. In Komponente 2 können bereits die Komponenten (a) und gegebenenfalls auch (b) und gegebenenfalls weitere organische Zuschlagsstoffe zugesetzt sein. Komponente 1 auf Basis der wasserlöslichen Silikate, wird in der Regel als flüssige Mischung zum Einsatzort gebracht. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß die wasserlöslichen Silikate entwässert und als Pulvermischung an den Einsatzort kommen. Obligatorisch ist hingegen, daß die Aluminatzemente als trockene Pulver zum Verwendungsort gelangen. Zur Herstellung von Formmassen ohne Zuschläge werden daher die Komponenten 1 und 2 erst an Ort und stelle gemischt.

Zweckmäßig ist es aber auch zur Herstellung von Mörteln und Betonen in Komponente 2, den Aluminatzementen, anorganische Zuschläge wie Sand und/oder Splitt, beispielsweise mit einem Größtkorn bis zu 4 mm, organische Zuschläge wie Holzfasern, Kunststofffasern, kugelförmig geschäumter Kunststoff, wie z. B. Polystyrol, einzumischen.

Zusammenfassend läßt sich also feststellen, daß die Vorteile der vorliegenden Erfindung darin liegen, daß eine höhere Frühfestigkeit (24 Stunden), d. h. eine 20 bis 40% höhere Festigkeit und eine hohe Endfestigkeit nach dem Erhärten der Mischung erzielt wird und daß die Mischung gegenüber Säuren weitgehend beständiger ist.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

Beispiele

1. Vergleichsbeispiel, nicht zur Erfindung gehörend

Mischung I

Gew.-%

Aluminatzement:	20,0
Natriumsilikatlösung (Feststoffgehalt 32,5 Gew.-%; Molverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,0$)	15,0
Quarzsand (Größtkorn 4 mm)	Rest zu 100,0

2. Vergleichsbeispiel, nicht zur Erfindung gehörend

Mischung II

	Gew.-%	
Aluminatzement:	20,0	5
Natriumsilikatlösung (wie in Beispiel I)	15,0	
Calciumhydroxid (Weißkalkhydrat)	0,1	
Quarzsand (Größtkorn 4 mm)	Rest zu 100,0	10

3. Erfindungsgemäße Mischung III

	Gew.-%	
Aluminatzement:	20,0	15
Natriumsilikatlösung (wie in Beispiel I)	15,0	
Calciumhydroxid (Weißkalkhydrat)	0,1	
Nitrilotriacetat-Trinatriumsalz	1,2	20
Quarzsand (Größtkorn 4 mm)	Rest zu 100,0	

4. Erfindungsgemäße Mischung IV

	Gew.-%	
Aluminatzement:	20,0	
Natriumsilikatlösung (wie in Beispiel I)	15,0	30
Nickelsulfat ($\text{NiSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$)	0,4	
Nitrilotriacetat-Trinatriumsalz	1,2	
Quarzsand (Größtkorn 4 mm)	Rest zu 100,0	35

5. Erfindungsgemäße Mischung V

	Gew.-%	
Aluminatzement:	20,0	40
Natriumsilikatlösung (wie in Beispiel I)	15,0	
Calciumhydroxid (Weißkalkhydrat)	0,1	
Trinatriumcitrat	1,5	
Quarzsand (Größtkorn 4 mm)	Rest zu 100,0	45

Die Mischungen I bis V wurden homogen gemischt und hieraus in Anlehnung an die DIN 1164 Prismen mit den Maßen 2 cm × 2 cm × 8 cm hergestellt, verdichtet, nach 3stündiger Aushärtezeit in den Formen entschalt und bei jeweils 18 bis 22°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 45 bis 55% gelagert. Die Anzahl der Prismen war so bemessen, daß je Messung 3 unter gleichen Bedingungen gelagerte Prismen zur Verfügung standen. Nach den in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Lagerungszeiten wurden die Druckfestigkeiten bestimmt.

(In Tabelle 1 sind die Mittelwerte von jeweils 3 gleichbehandelten Proben angegeben.)

Parallel dazu wurde für jede der frisch hergestellten Mischungen I bis V bei 18–22°C und 45 bis 55% rel. Luftfeuchtigkeit die Erstarrungszeit (Erstarrungsbeginn und Erstarrungsende) gemäß der Methode nach Vikat gemessen. Die hierbei gemessenen Zeiten sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel

Prüfung auf chemische Beständigkeit von erhärteten Proben

Aus Mischung II wurden Mörtelprismen mit den Maßen 4 cm × 4 cm × 16 cm in Anlehnung an DIN 18555 hergestellt und vor Durchführung der Chemikalienbeständigkeitstests mindestens 28 Tage bei 18–22°C und 45–55% rel. Luftfeuchtigkeit gelagert. Zum Vergleich wurden unter Verwendung von Portlandzement PZ 45 gemäß DIN 1164 Mörtelmischungen nach folgender Rezeptur hergestellt und ebenfalls mindestens 28 Tage unter den oben genannten Bedingungen gelagert.

Mischung VI

Gew.-%

5	Portlandzement PZ 45	29,6
	Quarzsand (Größtkorn 4 mm)	59,3
	Wasser	11,1

10 Jeweils 3 dieser Probekörper wurden in je einem der folgenden Prüfmedien gelagert nach folgendem Versuchszyklus bei 18 – 22°C:

- 15 a) 3 Tage stehend, vollständig eingetaucht lagern.
 b) Entnehmen und zur Entfernung der Rückstände mit Wasser unter Verwendung einer weichen Bürste reinigen.
 c) Abbürsten der mürben Oberflächenteile.
 d) Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C – Dokumentation der Gewichtsveränderung.
 d) Einlagern in frisch angesetzttes Testmedium.

20 Die Prüfzyklen wurden so lange fortgeführt, bis das Probekörpergewicht sich um 50% verringert hat.
 Die Reproduzierbarkeit bei diesem, für mineralische Probekörper sehr harten Belastungstest beträgt erfahrungsgemäß ± 5 Gew.-%.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

25 Man erkennt aus den Beispielen klar die stark verbesserten (verlängerten) Verarbeitungszeiten der erfindungsgemäßen Mischungen, ihre sehr gute und teilweise überlegene Druckfestigkeitsentwicklung bereits nach 1 Tag sowie die z. B. gegenüber Portlandzementmörtel nach DIN 1164 drastisch verbesserte Chemikalienbeständigkeit, insbesondere gegenüber sauren Medien.

Tabelle 1

30	Mischung	Erstarrungs- beginn (min)	Erstarrungs- ende (min)	Druckfestigkeiten (N/mm ²) nach Lagerung bei 18 – 22°C/45 – 55% rel. Feuchte		
				nach 4 Std.	nach 24 Std.	nach 3 Tagen
35	I	110	140	3,2	8,5	14,2
	II	9	17	6,3	46,4	68,3
	III	87	113	5,8	50,8	74,6
	IV	40	57	5,2	40,8	69,0
40	V	45	63	6,5	61,6	80,2

Tabelle 2

Prüfmedium	Mörtel- mischung	Gewichtsveränderung (Restgewicht in % des Ausgangsgewichtes) nach Prüfzyklen													
		0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14	16	18	20
10% H ₂ SO ₄	III	100	97	93	90	90	89	87	84	79	75	71	68	60	54
	VI	100	89	80	72	63	58	53	n. b.						
10% NaOH	III	100	98	97	97	97	96	96	96	95	95	95	94	94	94
	VI	100	99	98	98	97	96	96	96	96	95	95	95	94	94
Wasser zum Vergleich	III	100	99	97	97	97	97	96	96	96	95	95	94	94	95
	VI	100	99	98	97	98	97	97	97	96	96	95	95	95	94

n. b. = nicht bestimmt

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Patentansprüche

1. Selbsthärtende wasserhaltige Mischung aus zwei oder mehreren Komponenten, von denen mindestens eine Komponente ein anorganisches Bindersystem auf Basis wasserlöslicher Silikate und/oder reaktiver Kieselsäure (Komponente 1) und mindestens eine weitere Komponente, ein hydraulisch abbindendes Bindersystem auf Basis von Aluminatzementen (Komponente 2) enthält, mit und ohne Zuschlagsstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Gesamtmischung eine Kombination aus:

a) vollständig oder teilweise wasserlöslichen Salzen, Oxiden oder Hydroxiden mehrwertiger Metalle, welche in alkalischer wässriger Lösung mehrwertige Kationen bilden, und

b) anorganischen oder organischen Komplexbildnern, welche zur Komplexbildung dieser mehrwertigen Metallkationen in alkalischem Milieu geeignet sind, enthält.

2. Mischung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als wasserlösliche Silikate:

Natrium-, Kalium-, Lithium-, Ammoniumsilikate oder Silikate organischer Ammoniumbasen und als reaktive Kieselsäure:

Kieselgel, Kieselgel, gefällte oder pyrogene Kieselsäure, Silicafume oder Flugasche mit hohem Kieselsäuregehalt eingesetzt werden.

3. Mischung gemäß den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Molverhältnis in den wasserlöslichen Silikaten $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 2,0 und 3,5 liegt, wobei M_2O entweder ein Mol des Alkalimetalloxids oder zwei Val des anorganischen oder organischen Ammoniums im Silikat bedeutet.

4. Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Massenanteil des Silikats oder der reaktiven Kieselsäure, gerechnet als Feststoffgehalt dieser Komponenten und bezogen auf die Gesamtmenge der gebrauchsfertigen Mischung, einschließlich eventuellem Anmachwasser, zwischen 3,0 und 30,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 3,0 und 20,0 Gew.-% beträgt.

5. Mischung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Massenanteil des hydraulisch abbindenden Aluminatzements zwischen 10 und 60 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 40 Gew.-% der gebrauchsfertigen Mischung, einschließlich eventuellem Anmachwasser, beträgt.

6. Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei den vollständig oder teilweise wasserlöslichen Salzen, Oxiden oder Hydroxiden mehrwertiger Metalle um entsprechende Verbindungen des Calciums, Magnesiums, Bariums, zweiwertigen Bleis, Zinks, Cadmiums, Kobalts, Nickels, zweiwertigen Mangans, zwei- oder dreiwertigen Eisens, dreiwertigen Chroms handelt.

7. Mischung gemäß Anspruch 1 und 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die vollständig oder teilweise wasserlöslichen Salze, Oxide oder Hydroxide mehrwertiger Metalle in einer Menge von 10 bis 500 mVal, vorzugsweise 10 bis 300 mVal, des in ihnen enthaltenen Metallions, und die anorganischen oder organischen Komplexbildner in einer Menge von 5 bis 500 mMol, vorzugsweise 10 bis 200 mMol, bezogen auf 1 kg gebrauchsfertiger Mischung, enthalten sind.

8. Verfahren zur Herstellung einer selbsthärtenden wasserhaltigen Mischung gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Komponenten (a) und gegebenenfalls auch (b) in die Komponente 2 einmischt und die getrennten Komponenten 1 und 2 kurz vor dem Einsatz mischt und dabei gegebenenfalls auch Zuschläge einmischt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man zur Herstellung von Mörteln und Betonen mit den Komponenten (a) und (b) auch anorganische und/oder organische Zuschläge, wie Sand und/oder Splitt und/oder Holzfasern, Kunststofffasern, einmischt.

10. Verwendung der Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Formkörpern, Beschichtungen oder Verklebungen und Injektionskörpern nach Verpressungen mit hohem Widerstand gegen chemische und mikrobielle Angriffe.